

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-231389

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 L 21/00
C 0 8 K 3/04
3/36
5/10
5/103

識別記号

F I
C 0 8 L 21/00
C 0 8 K 3/04
3/36
5/10
5/103

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-313134
(22) 出願日 平成9年(1997)11月14日
(31) 優先権主張番号 特願平8-337206
(32) 優先日 平8(1996)12月17日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋1丁目10番1号
(72) 発明者 大塚 康城
東京都小平市小川東町3-5-5-649
(72) 発明者 畑山 一哉
東京都小平市小川東町3-5-5-836
(74) 代理人 弁理士 藤本 博光 (外1名)

(54) 【発明の名称】 加工性を改良したゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 未加硫での加工性に著しく優れ、加硫後の機械的性質を損なうことなく優れた低発熱性を有し、スチール等との加硫接着に優れ、ブリードの発生が極めて少

ないゴム組成物を提供する。

【解決手段】 以下の (A) ~ (C) 成分からなる加工性を改良したゴム組成物である。

- (A) 少なくとも一つの加硫可能なゴム組成物 100重量部
(B) 補強剤 20~120重量部
(C) エチレングリコールと高級脂肪酸からなるジエステル 0.5~20重量部

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の(A)～(C)成分からなる加工

- (A) 少なくとも一つの加硫可能なゴム組成物 100重量部
 (B) 補強剤 20～120重量部
 (C) エチレングリコールと高級脂肪酸からなるジエステル 0.5～20重量部

【請求項2】 前記高級脂肪酸がオレイン酸である請求項1記載の加工性を改良したゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、未加硫での加工性に著しく優れ、加硫後の機械的性質を損なうことなく、優れた低発熱性を有し、スチール等との加硫接着に優れ、ブリードの発生が極めて少ないゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】最近のタイヤ用ゴム組成物は、広範囲にわたる望ましい性能を満たす代償として、未加硫ゴムの加工が著しく難化している。一般に、ジエン系ゴムに可塑性を付与して加工性を改善する目的で、プロセスオイルをゴムに配合することは知られている。しかしながら、この方法では未加硫ゴムの加工性は改善できるが、加硫ゴムの機械的性質や、発熱性等の物性を低下させる等の問題がある。

【0003】また、加工助剂として脂肪酸や脂肪酸の各種金属塩を添加したゴム組成物も知られている（特開昭61-130357号公報、特開昭62-64842号公報、特開昭59-113044号公報）。これらは、加工性の改善は望めるものの、タイヤという用途に関しては、スチールコードゴム間の加硫接着の耐久性を阻害するため、スチールコード周辺には使用できず、使用が限定されている。

【0004】また、加工助剂として各種のエステル、例えば、ペンタエリスリトールテトラステアレート（特開平1-115943号公報）、モノグリセライド、米ヌカワックス等やパラフィンワックスなどが使用されている。これらも、加工性の向上は望めるものの、加硫ゴムのブルーム・ブリード等の問題がある。この問題を解決したエステル系加工助剂として、特開昭62-72733号公報には、ポリマー酸又はアルケニルコハク酸と高級アルコールもしくは多価アルコールとのエステルなどが開示されている。

- (A) 少なくとも一つの加硫可能なゴム組成物 100重量部
 (B) 補強剤 20～120重量部
 (C) エチレングリコールと高級脂肪酸からなるジエステル

0.5～20重量部

(2) 前記高級脂肪酸がオレイン酸である上記(1)記載の加工性を改良したゴム組成物。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につい

性を改良したゴム組成物。

【0005】また、特開昭57-168998号公報には、融点が10℃以下の脂肪族アルコールと有機酸との全エステルと脂肪酸との混合物である加工助剂が記載されているが、これもスチールゴム間の加硫接着の耐久性の低下の問題があり、さらに加工助剂中の各成分単体でのゴム組成物への添加効果については何も記載がない。さらに特開昭59-122532号公報には、ゴムの耐寒性向上剤として、不飽和脂肪酸と飽和、不飽和のアルコール又はグリコールとのエステルが開示されている。これは、ゴムの柔軟性を向上させることが出来るが、発熱性、強度、スチールコード接着性に劣る。

【0006】以上のように、加工性を改良したゴム組成物は、機械的性質や発熱性等の物性の低下が大きく、また、スチールとの加硫接着が阻害される等の欠点を有しており、これらを改善したものが望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの課題に着目し、それを解決しようとするものであり、未加硫時の加工性に著しく優れ、加硫後の機械的性質を損なうことなく、優れた低発熱性を有し、スチールとの加硫接着が阻害されない、ブリードの発生（ゴムの表面に配合薬品が析出する）の極めて少ないゴム組成物を提供することを目的とする。

【0008】

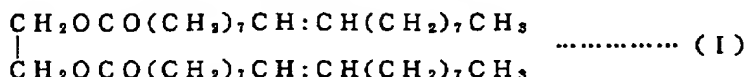
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来技術の課題について鋭意検討した結果、特定のエステルを配合したゴム組成物が、未加硫時の加工性に著しく優れ、加硫後の機械的性質が損なわれることなく、優れた低発熱性を有し、スチールとの加硫接着も阻害されず、ブリードの発生が極めて少ないことを見出し、本発明を完成性するに至ったのである。すなわち、本発明の加工性を改良したゴム組成物は、次の(1)～(2)のゴム組成物である。

(1) 以下の(A)～(C)成分からなる加工性を改良したゴム組成物。

て詳しく説明する。本発明に用いる加硫可能なゴムは、特に限定されるものではなく、例えば、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴムなどを単独又は併用することができる。

【0010】本発明に用いる補強剤は、特に限定されるものではなく、一般にゴムに使用されているものが用いられ、例えば、HAF、ISAF、SAF等のカーボンブラックまたはシリカ等の白色充填剤などが挙げられる。この補強剤の配合量は、上記加硫可能なゴム組成物100重量部に対して、20～120重量部であり、ゴムの用途により好適部数が決定される。

【0011】本発明に用いるエチレングリコールと高級



【0013】本発明に用いるエチレングリコールと高級脂肪酸からなるジエステルは、それ自身低粘度であり、これをゴム組成物に配合することにより、配合物の粘度を下げ、流動性が向上することとなる。更に、これらは分子内に親水基（エステル基）と、親油基（脂肪鎖）を持っているため、親水基が補強剤の表面に吸着し、親油基がゴムと相溶することにより、補強剤、ゴム間の相互作用を減じ、ゴム組成物の加工性を改善するとともに、補強剤の分散をよくし優れた低発熱性を示すこととなる。特に、エチレングリコールと高級脂肪酸からなるジエステルは、他のエステルに較べて、親水基と親油基のバランスが最良であることを見だし、それを配合したゴム組成物は加工性が最も改善され、低発熱性に極めて優れていることが判った。

【0014】エチレングリコールと高級脂肪酸からなるジエステルの配合量は、上記加硫可能なゴム組成物100重量部に対して、0.5～20重量部である。エチレングリコールと高級脂肪酸からなるジエステルの配合量が、0.5重量部未満であると、加工性の向上は期待されにくく、20重量部を越えるとゴム物性の低下の傾向があり、コスト面から見てもあまり好ましくなく、特に好ましいのは、1～10重量部である。

【0015】また、本発明のゴム組成物には、必要に応じて他のゴム用配合剤、例えば、硫黄、加硫促進剤、プロセスオイル等のゴム用配合剤を適宜配合することができる。これらの配合割合は、通常のゴム組成物と同様でよい。

【0016】

【実施例】次に、本発明について実施例、比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例、比較例のゴム組成物について、未加硫特性をムーニー粘度で評価すると共に、加硫物性を引張強さ（Tb）で、発熱性をレジリエンスで評価し、スチールコードとゴムとの接着性の評価をスチールコード・ピールオフ試験を行い、引き抜き強度を指数化して評価した。なお、加硫は、145℃で30分行っ

た。脂肪酸からなるジエステルとしては、例えば、高級脂肪酸がオレイン酸である場合の下記式（I）を有するエチレングリコールジオレート、または、高級脂肪酸がリノール酸である場合などのエチレングリコールジリノレートなどが挙げられ、好ましくは、下記式（I）を有するエチレングリコールジオレートである。

【0012】

【化1】

た。

【0017】次に、各試験方法を示す。

(1) ムーニー粘度

ムーニー粘度（ML₁₊₁130℃）は、JIS K6300に準拠して測定した。数値が低いほど未加硫時の加工性が優れていることを示す。

【0018】(2) 発熱性（レジリエンス）

レジリエンスは、JIS K6301反発弾性試験に準拠して室温で測定した。数値が高いほど優れていることを示す。

【0019】(3) 強度

JIS K6301引張試験に準拠して室温で測定した。数値が高いほど優れていることを示す。

【0020】(4) 接着性

スチールとゴムの接着性は、未加硫ゴム組成物中にスチールコードを埋め込み145℃で45分加硫し、100℃の恒温槽中で7日間劣化させた後、スチールコードを引きはがし、スチールコードとゴムのピール・オフ・強度（引きはがし強度）を測定した。比較例1を100として指数表示した。数値が高いほど優れていることを示す。

【0021】(5) プリード

未加硫ゴムをシート状にし、室温で2週間放置し、表面状態から目視で判定した。

【0022】実施例1～3及び比較例1～5

下記表1に示す配合内容（重量部）で密閉型混練機にて混練し、ゴム組成物を調製した。実施例において、加工助剤のエチレングリコールと高級脂肪酸からなるジエステルは、高級脂肪酸がオレイン酸である場合の上記式（I）のエチレングリコールジオレートを使用し、比較例では加工助剤を使用しないか（比較例1）、ジオールのモノオレイン酸エステル、ジエチレングリコールジオレイン酸エステル等を使用した。これらの組成物の各試験の結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
天然ゴム	60	60	60	60	60	60	60	60
ブタジエンゴム	40	40	40	40	40	40	40	40
カーボンブラックHAF	75	75	75	75	75	75	75	75
プロセスオイル	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
加工助剤 添加量(Phr)	無 -	A 0.5	A 2	A 5	B 2	C 2	D 2	E 2
亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5	5
促進剤TBBS	1	1	1	1	1	1	1	1
不溶性硫黄	4	4	4	4	4	4	4	4
加工性(ML ₁₊₄ 値)	85	80	75	70	80	81	81	82
発熱性(レゾリエンス)	58.0%	58.0%	58.8%	59.0%	57.5%	57.2%	58.0%	56.0%
強度(Tb)	16.2MP	16.2MP	16.1MP	16.3MP	15.5MP	15.2MP	15.0MP	15.3MP
ブリード	無し	無し	無し	無し	有り	有り	無し	有り

加工助剤

A : エチレングリコールジオレイン酸エステル
 B : 1,4-ブタンジオールオレイン酸エステル
 C : 1,6-ヘキサジオールオレイン酸エステル

D : オレイン酸オクチルエステル

E : ジエチレングリコールジオレイン酸エステル

F : エチレングリコールジステアリン酸エステル

【0024】実施例4～6及び比較例6～8

下記表2に示す配合内容(重量部)で密閉型混練機にて混練し、ゴム組成物を調製した。実施例において、エチレングリコールと高級脂肪酸からなるジエステルは、高級脂肪酸がオレイン酸であるものとステアリン酸である

ものを使用し、比較例ではオレイン酸オクチルエステル及びジエチレングリコールジオレイン酸エステルを使用した。これらの組成物の各試験の結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

	比較例 6	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 7	比較例 8
天然ゴム	100	100	100	100	100	100
カーボンブラックHAF	60	60	60	60	60	60
接着剤マ/ボンFC	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
老化防止剤6PPD	2	2	2	2	2	2
加工助剤 添加量(Phr)	無 -	A 2	A 5	F 2	D 2	E 2
亜鉛華	8	8	8	8	8	8
促進剤DCBS	1	1	1	1	1	1
不溶性硫黄	5	5	5	5	5	5
加工性(ML ₁₊₄ 値)	70	62	58	63	66	65
発熱性(レゾリエンス)	64.2%	64.8%	64.5%	64.0%	63.2%	62.8%
強度(Tb)	21.3MP	21.1MP	22.3MP	21.4MP	20.0MP	19.8MP
接着性(指数)	100	101	102	100	80	70

加工助剤

A : エチレングリコールジオレイン酸エステル

B : 1,4-ブタンジオールオレイン酸エステル

C : 1,6-ヘキサジオールオレイン酸エステル

D : オレイン酸オクチルエステル

E : ジエチレングリコールジオレイン酸エステル

F : エチレングリコールジステアリン酸エステル

【0026】上記表1及び表2から明らかなように、本発明範囲となる実施例1～6は、未加硫での加工性に著

しく優れ、加硫後の機械的性質（T_b）を損なわれることなく、優れた低発熱性を有し、加硫接着性に優れていることが判明した。これに対して、比較例1及び6は、加工助剤である高級脂肪酸のエステル等を配合しないゴム組成物で、加工性が劣っている。比較例2～5のゴム組成物は、機械的強度が低下し、加工性も劣ることが判った。また比較例7～8のゴム組成物は、接着強度が大きく低下することが判った。これらの比較例で使用した

加工助剤は、先行技術（特開昭59-122532）に開示された公知のエステル類である。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、未加硫時の加工性に著しく優れ、加硫後の機械的性質が劣らず、優れた低発熱性を有し、スチールとの加硫接着に阻害なく、そのため、タイヤ等の要求性能を満たしたまま、加工を容易に行うことができるゴム組成物が提供される。

MENU**SEARCH****INDEX****NEXT**

1/4

**JAPANESE PATENT OFFICE****PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number: 10231389

(43)Date of publication of application: 02.09.1998

(51)Int.Cl.

C08L 21/00
C08K 3/04
C08K 3/36
C08K 5/10
C08K 5/103

(21)Application number: 09313134

(71)Applicant:

BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing: 14.11.1997

(72)Inventor:

OTSUKA YASUKUNI
HATAYAMA KAZUYA

(30)Priority

Priority number: 08337206 Priority date: 17.12.1996 Priority country: JP

(54) RUBBER COMPOSITION IMPROVED IN PROCESSABILITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rubber composition remarkably excellent in processability in a unvulcanized state, having an excellent low heat-generating property without deteriorating mechanical properties after vulcanized, excellent in vulcanization adhesivity to steel, etc., and extremely little in the generation of bleeding.

SOLUTION: This rubber composition improved in processability comprises components (A), (B) and (C), A 100 pts.wt. of at least one vulcanizable rubber composition. (B) 20-120 pts.wt. of one or more reinforcing agents. (C) 0.5-20 pts.wt. of a diester produced from ethylene glycol with a higher fatty acid. The higher fatty acid is preferably oleic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

[MENU](#)[SEARCH](#)[INDEX](#)[NEXT](#)